

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08F 20/06, C09D 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/12278 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. August 1991 (22.08.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00298 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 1991 (15.02.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 04 953.1 19. Februar 1990 (19.02.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-4150 Krefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : LANDSCHEIDT, Alfons [DE/DE]; Lefarthstrasse 11, D-4150 Krefeld (DE). GEBAUER, Andreas [DE/DE]; Craucauer Strasse 84, D-4150 Krefeld (DE). (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Gr.St. Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYACRYLIC ACIDS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYACRYLSÄUREN (57) Abstract <p>The invention relates to a process for producing polyacrylic acids and copolymerizates of acrylic acid with up to 50 mol % of comonomers. These compounds have a molecular weight less than 100 000, measured at a pH of 8, and 10 to 60 mol % is neutralized with calcium hydroxide. The invention also relates to the use of these products as grinding and dispersing aids for calcium carbonate.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylsäuren und Copolymerisaten der Acrylsäure mit bis zu 50 mol % an Comonomeren, die ein Molekulargewicht von kleiner als 100.000, gemessen bei einem pH-Wert von 8 aufweisen und die zu 10 bis 60 mol % mit Calciumhydroxid neutralisiert sind sowie die Verwendung dieser Produkte als Mahl- und Dispergierhilfsmittel für Calciumcarbonat.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verfahren zur Herstellung von Polyacrylsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylsäuren und Copolymerisaten der Acrylsäure mit bis zu 50 mol% an Comonomeren, die ein Molekulargewicht von kleiner als 100.000, gemessen bei einem pH-Wert von 8 aufweisen und die zu 10 bis 60 mol% mit Calciumhydroxid neutralisiert sind sowie die Verwendung dieser Produkte als Mahl- und Dispergierhilfsmittel für Calciumcarbonat.

Die Einsatzzwecke von Polyacrylsäuren sind vielfältig. Genannt seien die Verwendung als Antibelagmittel in Wasserkreisläufen sowie die Verwendung als Mahlhilfsmittel und/oder Dispergierhilfsmittel zur Herstellung von Pigmentaufschlämmungen. Von erheblichem Interesse ist dabei die Mahlung und Dispergierung von Calciumcarbonat. Feingemahlenes Calciumcarbonat wird als Füllstoff in der Papierindustrie eingesetzt.

Polyacrylsäuren werden durch Polymerisation der Acrylsäure hergestellt. Üblich ist die Polymerisation in einem Lösungsmittel, bevorzugt werden Wasser oder Gemische aus Wasser und Isopropanol verwendet.

In der DE 34 32 082 wird die Herstellung von Erdalkaliacrylat aus Acrylsäure und Erdalkalicarbonat beschrieben. Durch weitere Umsetzung mit Alkalibicarbonat wird schließlich Alkaliacrylat erhalten.

Die EP 0100948 betrifft die Verwendung von Polymeren der Acrylsäure als Dispergierhilfsmittel. Die Polyacrylsäure wird dafür nur teilweise neutralisiert.

ERSATZBLATT

In der EP 0046573 wird erwähnt, daß die als Mahlhilfsmittel beanspruchten Polyacrylsäuren mit Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Zink- oder Calcium-Hydroxiden oder auch mit primären, sekundären oder tertiären Aminen neutralisiert werden können.

Durch Zumischung von C₁ bis C₅-Alkoholen zur neutralisierten wäßrigen Polyacrylsäurelösung kann nach EP 0127388 eine Phasentrennung erreicht werden, die zur Reinigung des Polymeren ausgenutzt werden kann. Als für die Neutralisation mögliche Kationen werden Natrium, Kalium, Lithium und Ammonium genannt.

Die gleiche Thematik mit denselben Kationen wird auch in der EP 0129329 behandelt.

Für die meisten Anwendungen muß die Polyacrylsäure in neutralisierter Form vorliegen. Als Gegenionen werden normalerweise Natrium, Ammonium, Kalium, Calcium, Magnesium, Amine oder Kombinationen davon eingesetzt. Der Anteil von Ionen, die alleine eingesetzt ein unlösliches Polyacrylat bilden, darf naturgemäß nur maximal so hoch sein, daß die Polyacrylsäure noch nicht ausgefällt wird. Aus diesem Grund ist z.B. die maximal mögliche Menge an Calcium-Ionen 60 mol%.

Nach der Lehre der EP 0100947 ist es zweckmäßig, als Mahlhilfsmittel Polyacrylsäuren zu verwenden, die teilweise mit Calcium neutralisiert sind. Die Polymerisation findet in Gemischen aus Isopropanol und Wasser statt. Andererseits ist es nicht möglich, in Gegenwart von Isopropanol die teilweise mit Calcium neutralisierte Acrylsäure ohne Ausfällung des Polymerisats zu polymerisieren. Die Neutralisation mit Calcium kann erst dann erfolgen, wenn das Isopropanol aus der Polyacrylsäurelösung abdestilliert ist, da

sonst eine Ausfällung des Polymerisats eintritt. Die Neutralisation der Polyacrylsäure mit Calciumhydroxid nach der Polymerisation hat eine Reihe von gravierenden Nachteilen. So ist die benötigte Zeit bis zur Lösung des Calciumhydroxids in der Polymerisatlösung extrem lange, daneben ist auch nach der Neutralisation eine starke Trübung der Polymerisatlösung zu beobachten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polymerisate der Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, die teilweise mit Calcium neutralisiert sind und nicht die oben erwähnten Nachteile des Arbeitens nach EP 0100947 besitzen.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylsäuren bzw. Copolymerisaten der Acrylsäure mit bis zu 50 mol% an Comonomeren, die, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0 ein Molekulargewicht von kleiner als 100.000 aufweisen und zu 10 bis 60 mol% mit Calciumhydroxid neutralisiert sind, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Acrylsäure vor der Polymerisation mit Calciumhydroxid teilneutralisiert wird und die weitere Neutralisation mit monovalenten Basen nach der Polymerisation durchgeführt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Neutralisation der monomeren Acrylsäure mit Calciumhydroxid wesentlich schneller verläuft und zu besseren Ergebnissen führt als die Neutralisation der Polyacrylsäure nach erfolgter Polymerisation.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Polymeren ein Molekulargewicht von 500 bis 50.000 auf, bestimmt nach der Methode der Gelpermeations-Chromatographie, insbesondere ein Molekulargewicht von 3000 bis 9000. Als Comonomere können N-alkylsubstituierte Acrylamide oder

Methacrylamide eingesetzt werden, die am Alkylrest eine tertiäre Aminogruppe tragen.

Beispielhaft seien genannt Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylamino-2,2-dimethylpropylacrylamid, Dimethylamino-2,2-dimethylpropylmethacrylamid und Dimethylaminoethylacrylamid. Die vorgenannten Monomere können auch in quaternierter Form vorliegen, wie z.B. das Trimethylacrylamidopropylammoniumchlorid.

Weitere Beispiele für Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, Acrylsäuremethylester, Hydroxypropylacrylat und Acrylnitril.

Durch diese Comonomere soll eine Modifikation der Eigenschaften der Copolymerisate erreicht werden. Nach der Polymerisation wird mit einer wäßrigen monovalenten Base, z.B. Natronlauge, Ammoniak oder Kalilauge die Neutralisation der Polyacrylsäure vervollständigt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können für viele Zwecke verwendet werden. Eine bevorzugte Einsatzmöglichkeit ist die Herstellung von konzentrierten Feststoffaufschlämmungen. Pigmentaufschlämmungen, die unter Anwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate hergestellt werden, zeichnen sich gegenüber den Produkten nach EP 0100947 durch eine deutlich verbesserte Lagerstabilität aus.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Verfahrensprodukte insbesondere als Mahl- und Dispergierhilfsmittel für Calciumcarbonat. Die Einsatzmenge als Mahl- und Dispergierhilfsmittel beträgt dabei zwischen 0,1 und 1,0

Gew.-%, jeweils bezogen Feststoff (Polymerisat) auf Feststoff (Calciumcarbonat).

Die erfindungsgemäßen Polyacrylsäuren können nach an sich bekannten Polymerisationsmethoden erhalten werden. Die Polymerisation wird in wäßriger Lösung durchgeführt. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit Hilfe von radikalischen Polymerisationskatalysatoren.

Verwendet werden können Redoxsysteme und/oder thermisch zerfallende Radikalbildner vom Typ der Azoverbindungen wie z.B. Azoisobuttersäuredinitril. Als Redoxsysteme eignen sich z.B. Kombinationen aus Wasserstoffperoxid, Salzen der Peroxydischwefelsäure oder tert.-Butylhydroperoxid mit Natriumsulfit oder Natriumdithionit als Reduktionskomponente.

Zur Erzielung der erfindungsgemäßen Molekulargewichte unter 100.000 ist es sinnvoll, die Polymerisation in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchzuführen. Als Regler wirksam sind Hydroxylammoniumsalze sowie Mercaptane, z.B. Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure.

Es ist vorteilhaft, die Polymerisation unter adiabatischen Bedingungen durchzuführen. Der Polymerisationsstart erfolgt dann zweckmäßig bei niedrigen Temperaturen, z.B. bei 20°C. Die durch die freiwerdende Polymerisationswärme erreichte Endtemperatur hängt von den eingesetzten Monomeren und Konzentrationsverhältnissen ab und kann bei einem entsprechenden Druck z.B. bis 180° betragen.

Die Polymerisation kann auch so durchgeführt werden, daß man einen Teil des Monomerengemisches vorlegt, die

Copolymerisation startet und dann die Monomerenmischung stetig zudosiert. Die Temperatur bei der Copolymerisation kann in einem weiteren Bereich schwanken.

Ja nach verwendeten Katalysatoren können Temperaturen zwischen 50°C und 200°C optimal sein. Möglich ist es auch, die Polymerisation am Siedepunkt des Lösungsmittels oder unter Druck bei darüberliegenden Temperaturen durchzuführen.

Vor der Polymerisation wird die Monomerenlösung mit Calciumhydroxid teilneutralisiert. Zweckmäßig ist die Herstellung einer Suspension von Calciumhydroxid in Wasser, in die anschließend die Acrylsäure und eventuell Comonomere eingetragen werden. Möglich ist jedoch auch eine Verfahrensweise, bei der das Calciumhydroxid in die vorgelegte Monomerenlösung zugegeben wird. Erfindungsgemäß wird die Acrylsäure zu 10 bis 60 mol% mit Calcium neutralisiert. Bei mehr als 60 mol% Calcium tritt während der Polymerisation eine Ausfällung des unlöslichen Calciumpolyacrylats auf.

Beispiel 1:

In 700 g Wasser werden 38 g Calciumhydroxid suspendiert und anschließend 250 g Acrylsäure zugegeben. Innerhalb von 15 min ist das Calciumhydroxid gelöst, die Temperatur steigt dabei von 20°C auf 32°C.

Die Trübungsmessung ergibt einen Wert von 3,5 TE(F) (Trübungseinheiten auf Formazin-Standard). Nach dem erneuten Abkühlen auf 20°C wird die Polymerisation durch Einrühren von 16 ml Mercaptoethanol, 1 ml 1%iger Eisen(II)sulfatlösung und 5 ml 35%iges Wasserstoffperoxid initiiert. Nach Zugabe der Katalysatoren wird innerhalb von 2 min eine Endtemperatur von ca. 90°C erreicht. Zur Vervollständigung der Reaktion werden 2 ml 40%ige Hydroxylaminhydrochlorid-

lösung und 4,5 ml 35%iges Wasserstoffperoxid zugegeben. Die Nachreaktionszeit beträgt 1 Stunde.

Nach Abkühlen auf 60°C wird mit ca. 220 g 45%ige Natronlauge innerhalb von 20 min auf pH 7 neutralisiert und auf 20°C gekühlt. Das Endprodukt hat eine Trübung von 10,5 TE(F). Die Molmasse (M_W) beträgt 5491 (s. Tabelle 2).

Vergleichsbeispiel 1:

Es wird eine Mischung aus 700 g Wasser und 250 g Acrylsäure hergestellt. Analog Beispiel 1 wird die Polymerisation bei 20°C initiiert und nach 2 min eine Endtemperatur von ca. 90°C erreicht. Die Nachreaktion erfolgt analog Beispiel 1 innerhalb 1 Stunde. Anschließend wird auf 60°C abgekühlt und 38 g Calciumhydroxid eingetragen.

Nach ca. 2.15 h ist das Calciumhydroxid gelöst, die Trübung des teilneutralisierten Produktes beträgt 37 TE(F). Mit ca. 220 g 45%ige Natronlauge wird innerhalb von 20 min auf pH 7 neutralisiert und auf 20°C gekühlt. Das Endprodukt hat eine Trübung von 21,2 TE(F). Die Molmasse(M_W) beträgt 5913 (s. Tabelle 2).

Beispiel 2/Vergleichsbeispiel 2:

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 225 g Acrylsäure und 41,7 g 60%ige Trimethylacryloylamidopropyl-ammonium-chlorid-Lösung eingesetzt. Die Neutralisation erfolgt mit 34,7 g Calciumhydroxid und 188 g 45%iger Natronlauge.

Beispiel 3/Vergleichsbeispiel 3:

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 200 g Acrylsäure und

50 g Dimethylaminopropylacrylamid eingesetzt.
Die Neutralisation erfolgt mit 30,8 g Calciumhydroxid und
145 g 45%iger Natronlauge.

Beispiel 4/Vergleichsbeispiel 4:

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 175 g Acrylsäure und 187,5 g 40%ige Acrylamid-Lösung eingesetzt.
Die Neutralisation erfolgt mit 27,0 g Calciumhydroxid und 146 g-Natronlauge.

Beispiel 5/Vergleichsbeispiel 5:

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 150 g Acrylsäure und 100 g Methacrylsäure eingesetzt.
Die Neutralisation erfolgt mit 23,1 g Calciumhydroxid und 230 g 45%iger Natronlauge.

Beispiel 6/Vergleichsbeispiel 6:

Die Verfahrensweise erfolgt analog Beispiel 1, bzw. Vergleichsbeispiel 1. Als Monomere werden 125 g Acrylsäure und 125 g 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure eingesetzt.
Die Neutralisation erfolgt mit 19,3 g Calciumhydroxid und 164 g 45%iger Natronlauge.

Tabelle 1:

Ergebnisse der Trübungsmessung:

	Zeit zur Ca(OH) ₂ - Neutralisa- tion [min]	Trübung nach der Ca(OH) ₂ - Zugabe [TE(F)]	Trübung im Endprodukt [TE(F)]
Beispiel 1	15	3,5	10,5
Vergleich 1	135	37	21
Beispiel 2	15	5,5	8
Vergleich 2	150	40,5	23,5
Beispiel 3	25	16,5	4,5
Vergleich 3	160	81,5	22
Beispiel 4	20	24	9,5
Vergleich 4	140	26,9	25
Beispiel 5	20	18	8,1
Vergleich 5	115	29	15,2
Beispiel 6	15	26,3	8,3
Vergleich 6	35	18	34

Tabelle 2:Molmasse M_w

	Beispiel	Vergleichsbeispiel
1	5491	5913
2	4317	4124
3	10655	11250
4	18397	17891
5	36320	35563
6	13257	13814

Anwendungsbeispiel 1:

Das Polymerisat aus Beispiel 1 wird als Mahl- und Dispergierhilfsmittel für Calciumcarbonat eingesetzt. In ca. 500 g Wasser werden 22,5 g trockenes Polymerisat (0,9 Gew.-% Feststoff (Polymerisat) auf Feststoff (Calciumcarbonat)) gelöst und darin 1900 g Calciumcarbonat suspendiert. Nach der Mahlung mit einer Laborperlmühle enthält die Aufschlämmung ca. 77 % Feststoff, der Mahlgrad ist zu 80 % kleiner μm .

Die erhaltenen Viskositätsdaten sind in Tabelle 3 gelistet.

Anwendungs-Vergleichsbeispiel 1:

Das Polymerisat aus Vergleichsbeispiel 1 wird analog dem Anwendungsbeispiel 1 eingesetzt.

11

Tabelle 3:

	Anwendungs- beispiel 1	Anwendungs- Vergleichs- beispiel 1
Zeit d nach der Mahlung	Viskosität [mPa.s]	Viskosität [m.Pas]
0	439	346
1	744	764
7	710	980
14	610	1060

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylsäuren bzw. Copolymerisaten der Acrylsäure mit bis zu 50 mol% an Comonomeren, die ein Molekulargewicht, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0 von kleiner als 100.000 aufweisen und zu 10-60 mol% mit Calciumhydroxid neutralisiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylsäure vor der Polymerisation mit Calciumhydroxid teilneutralisiert wird und die weitere Neutralisation mit monovalenten Basen nach der Polymerisation durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomere N-alkylsubstituierte Acrylamide oder Methacrylamide, die am Alkylrest eine tertiäre Aminogruppe tragen, in basischer Form oder in quaternierter Form eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomere säuregruppenhaltige Monomere wie Methacrylsäure oder 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomere nichtionogene Monomere wie Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäuremethylester, Hydroxylpropylacrylat oder Acrylnitril eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate das Molekulargewicht von vorzugsweise 500 bis 50000, insbesondere ein Molekulargewicht von 3000 bis 9000 aufweisen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als monovalente Basen Natronlauge, Ammoniak, Kalilauge oder Amine verwendet werden.

7. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 6 hergestellten Produkte als Mahl- und Dispergierhilfsmittel für Calciumcarbonat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00298

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 08 F 20/06, C 09 D 17/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ?		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 08 F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 01000947 (SOC. COATEX) 22 February 1984 see claims 1,2,4 (cited in the application)	1-7
A	US, A, 3705137 (K. KUWAHARA et al.) 5 December 1972 see claim 1	1-5
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
7 May 1991 (07.05.91)		10 June 1991 (10.06.91)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9100298
SA 44484

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 04/06/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0100947	22-02-84	FR-A- 2539137	13-07-84
		AU-B- 566882	05-11-87
		AU-A- 1742683	09-02-84
		CA-A- 1213999	11-11-86
		JP-A- 59047264	16-03-84
		US-A- 4868228	19-09-89
<hr/>			
US-A- 3705137	05-12-72	US-A- 3803267	09-04-74
<hr/>			

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBEREICH

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00298

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 08 F 20/06, C 09 D 17/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 08 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP, A, 0100947 (SOC. COATEX) 22. Februar 1984 siehe Patentansprüche 1, 2, 4 in der Anmeldung erwähnt --	1-7
A	US, A, 3705137 (K. KUWAHARA et al.) 5. Dezember 1972 siehe Patentanspruch 1 -----	1-5
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
7. Mai 1991	10.06.91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	Droffo	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9100298
SA 44484

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 04/06/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0100947	22-02-84	FR-A- 2539137	13-07-84
		AU-B- 566882	05-11-87
		AU-A- 1742683	09-02-84
		CA-A- 1213999	11-11-86
		JP-A- 59047264	16-03-84
		US-A- 4868228	19-09-89
<hr/>			
US-A- 3705137	05-12-72	US-A- 3803267	09-04-74
<hr/>			

EPO FORM P0573

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)